

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 59/00

C08K 5/3492



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01803967.7

[43] 公开日 2003 年 2 月 5 日

[11] 公开号 CN 1395598A

[22] 申请日 2001.9.18 [21] 申请号 01803967.7

[30] 优先权

[32] 2000.9.21 [33] JP [31] 287335/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/08085 2001.9.18

[87] 国际公布 WO02/24807 日 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.22

[71] 申请人 汎塑料株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 原科初彦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

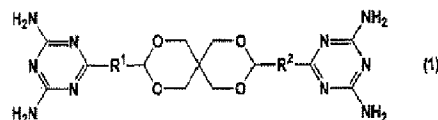
代理人 魏金玺 邵 红

权利要求书 3 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 聚缩醛树脂组合物及其制造方法

[57] 摘要

相对于聚缩醛树脂 100 重量份,添加受阻酚系化合物 0.001 ~5 重量份左右、耐气候(光)稳定剂 0.01 ~5 重量份左右及有三嗪环的螺化合物 0.001 ~10 重量份左右。前述螺化合物可以是以下式(1)所示的化合物。聚缩醛树脂组合物还可以含有着色剂、加工稳定剂、耐热稳定剂等(式中, R<sup>1</sup>与 R<sup>2</sup>相同或不同,表示亚烷基、亚芳基或亚芳烷基)。



ISSN 1000-8427 4

1. 一种聚缩醛树脂组合物,它是采用聚缩醛树脂和受阻酚系化合物、耐气候(光)稳定剂及有三嗪环的螺化合物构成的。

2. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,耐气候(光)稳定剂是从苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、芳香族苯甲酸酯系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、草酸酰替苯胺系化合物及受阻胺系化合物中选出的至少1种化合物。

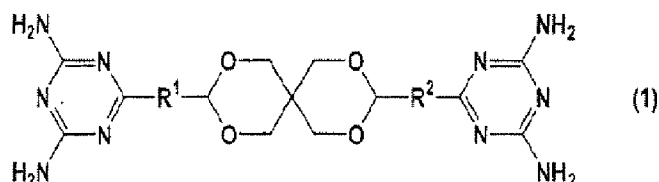
3. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,耐气候(光)稳定剂至少采用苯并三唑化合物构成。

4. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,耐气候(光)稳定剂采用苯并三唑系化合物和受阻胺系化合物构成。

5. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,耐气候(光)稳定剂采用苯并三唑系化合物和受阻胺系化合物构成,两者的比例是受阻胺系化合物/苯并三唑系化合物(重量比)=0/100~80/20。

6. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物在两末端具有胍胺环。

7. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物是用下式(1)表示的化合物,



式中,  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同,表示亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。

8. 根据权利要求7所述的聚缩醛树脂组合物,其中,在式(1)中,  $R^1$  和  $R^2$  是直链状或支链状  $C_{1-10}$  亚烷基。

9. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物是3,9-双[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基) $C_{1-6}$ 烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷。

10. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物采用从3,9-双[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)乙基]-2,4,8,10-

四噁螺[5.5]十一烷、3,9-双[1-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)甲基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷及3,9-双[3-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-1,1-二甲基丙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷中选出的至少一种构成。

- 5        11. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物采用3,9-双[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷构成。

12. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物是无水化合物或含有结晶水的化合物。

- 10       13. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物是含有结晶水的3,9-双[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)直链或支链 $C_{1-3}$ 烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷。

14. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物采用3,9-双[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷和,3-(氰基烷基)-9-[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷构成。

- 15       15. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物采用3,9-双[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基) $C_{1-6}$ 烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷和3-(氰基 $C_{1-6}$ 烷基)-9-[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基) $C_{1-6}$ 烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷构成。

16. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,相对于聚缩醛树脂100重量份,含受阻酚系化合物0.001~5重量份、耐气候(光)稳定剂0.01~5重量份及螺化合物0.001~10重量份。

17. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,含有耐气候(光)稳定剂和螺化合物,耐气候(光)稳定剂含有受阻酚系化合物及苯并三唑系化合物,前者与后者的比例(重量比)=10/90~70/30,前述耐气候(光)稳定剂与前述螺化合物的比例是耐气候(光)稳定剂/螺化合物(重量比)=0.01/1~30/1。

18. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,螺化合物还含有着色剂。

19. 根据权利要求18所述的聚缩醛树脂组合物,其中,着色剂是炭黑。

20. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物, 其中, 螺化合物还含有从加工稳定剂和耐热稳定剂中选出的至少1种。

21. 根据权利要求20所述的聚缩醛树脂组合物, 其中, 加工稳定剂是从长链脂肪酸或其衍生物、聚氧亚烷基二醇及聚硅氧烷化合物中  
5 选出的至少1种。

22. 根据权利要求20所述的聚缩醛树脂组合物, 其中, 耐热稳定剂是从碱性氮化合物、磷化合物、有机羧酸金属盐、碱或碱土类金属化合物、水滑石及沸石中选出的至少1种。

23. 一种聚缩醛树脂组合物的制造方法, 其中, 将聚缩醛树脂与  
10 受阻酚系化合物和耐气候(光)稳定剂及有三嗪环的螺化合物进行混合。

24. 一种聚缩醛树脂成型品, 它是采用权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物构成的。

25. 根据权利要求24所述的聚缩醛树脂成型品, 其中, (1)在  
15 温度80℃的密闭空间中保存24小时时, 甲醛发生量每1 cm<sup>2</sup>成型品表面积是1.5 μg以下, 和/或(2)在温度60℃、饱和湿度的密闭空间中保存3小时时, 甲醛发生量每1 cm<sup>2</sup>成型品表面积是2.5 μg以下。

26. 根据权利要求24所述的聚缩醛树脂成型品, 该成型品是从汽车部件、电气与电子部件、建材与配管零件、生活与化妆品用部件及  
20 医用部件中选出的至少1种。

## 聚缩醛树脂组合物及其制造方法

## 技术领域

- 5 本发明涉及具有优异耐气候（光）性、且显著抑制甲醛发生量的聚缩醛树脂组合物及其制造方法，以及用该树脂组合物形成的聚缩醛树脂成型品。

## 背景技术

- 聚缩醛树脂从其化学结构来看，本质上在加热氧化环境气氛，酸性或碱性条件下容易被分解。因此，作为聚缩醛树脂的本质的课题，  
10 可列举提高热稳定性，抑制从成型加工过程或成型品中产生甲醛。当热稳定性低时，在挤出或成型过程等的加工工序中加热，聚合物分解，在金属模具上产生粘附物，或降低成型性及机械物理性质等。由分解产生的甲醛具有化学活性，经氧化而成为甲酸，给耐热性带来不良影响，  
15 或用于电气和电子设备的部件等时，金属制触点零件产生腐蚀或由于有机化合物的粘附而变色，产生触点不良。此外，甲醛本身还污染在部件组装工序中的作业环境和最终制品的使用环境。

- 因此，为了使聚缩醛树脂稳定而使用抗氧剂或其他稳定剂。作为聚缩醛树脂中添加的抗氧剂，众所周知是具有立体位阻的酚化合物（受阻酚），  
20 具有立体位阻的胺化合物（受阻胺），作为其他的稳定剂可使用三聚氰胺、聚酰胺、碱金属氢氧化物和碱土类金属氢氧化物等。另外，通常，抗氧剂可与其他稳定剂组合使用。但是，即使使用这样的添加剂，对于聚缩醛树脂也难以赋予高的稳定性。

- 另外，随着聚缩醛树脂用途的扩大、多样化，对其质量的要求出现更高的倾向。此外，由于其用途不同，受紫外线、风雨、温度、大气中的氧、臭氧、人造光、使用时载荷等周边环境的影响而产生变色、  
25 变质、劣化等问题。

- 特公平 4-14709 号公报公开了在聚缩醛树脂中配合受阻胺系抗氧剂、抗静电剂及作为胍胺衍生物的 3,9-双[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷（CTU 胍胺），  
30 提高热稳定性，同时磁带的变色倾向得到改善的聚缩醛树脂组合物。该文献中，为了减轻聚缩醛树脂的变色，用受阻胺系抗氧剂代替过去用的

受阻酚系统氧剂。另外，特开昭 62-190248 号公报公开了通过在聚缩醛树脂中配合作为稳定剂的苯胍胺等的胍胺衍生物，减少甲醛臭气，提高成型性的稳定化聚缩醛树脂组合物。然而，这些的树脂组合物，不能得到实用上足够的耐气候（光）稳定性，难以适用于要求耐气候（光）稳定性的用途。

因此，本发明的目的在于，提供赋予聚缩醛树脂优异的耐气候（光）性，尤其是可改善成型后由光所致的劣化的聚缩醛树脂组合物及其制造方法、以及成型品。

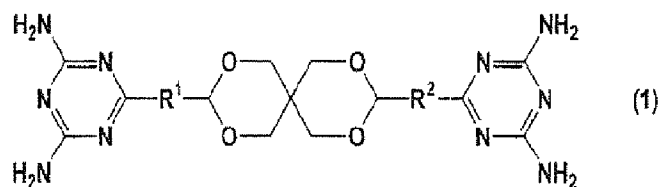
本发明的另一目的在于，提供少量的添加便可明显抑制甲醛的生成、可改善周边环境的聚缩醛树脂组合物及其制造方法以及成型品。

本发明的又一目的在于，提供即使在过荷条件下也可抑制甲醛的生成，抑制分解物和添加物等对模具的粘附、抑制来自成型品的树脂分解物、添加物的浸出或成型品的热劣化，同时提高成型品的质量、改善成型性的聚缩醛树脂组合物及其制造方法、以及成型品。

#### 发明的公开

本发明人为了达到上述目的，就有关聚缩醛树脂的稳定剂进行了一系列的含氮化合物的探索研究，结果发现将受阻酚系化合物与耐气候（光）稳定剂组合使用时，特定的螺化合物作为聚缩醛树脂的稳定剂具有显著的效果，而且大幅度地改善聚缩醛树脂的耐气候（光）性，从而完成了本发明。

即，本发明的聚缩醛树脂组合物由聚缩醛树脂与受阻酚系化合物和耐气候（光）稳定剂及具有三嗪环的螺化合物构成。前述耐气候（光）稳定剂可以是苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、芳香族苯甲酸酯系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、草酸酐替苯胺系化合物及受阻胺系化合物中选出的至少 1 种化合物，也可以是至少采用苯并三唑化合物、尤其是苯并三唑系化合物与受阻胺系化合物构成。前述螺化合物可以在其两末端具有胍胺环，例如，也可以是以下式（1）表示的化合物等。



(式中,  $R^1$  与  $R^2$  相同或不同, 表示亚烷基、亚芳基或亚芳烷基)。

前述聚缩醛树脂组合物, 相对于聚缩醛树脂 100 重量份, 可以含受阻酚系化合物 0.001~5 重量份左右、耐气候(光)稳定剂 0.01~10 重量份左右及螺化合物 0.001~10 重量份左右。前述聚缩醛树脂组合物还可以含有着色剂加工稳定剂、耐热稳定剂等。

本发明的方法, 通过将聚缩醛树脂与受阻酚系化合物和耐气候(光)稳定剂及具有三嗪环的螺化合物进行混合, 来制造聚缩醛树脂组合物。另外, 本发明还包括用前述聚缩醛树脂组合物构成的成型品。

#### 实施发明的最佳方案

本发明的树脂组成物, 由聚缩醛树脂与受阻酚系化合物和耐气候(光)稳定剂及具有三嗪环的螺化合物构成。

#### (聚缩醛树脂)

所谓聚缩醛树脂是以甲醛基( $-\text{CH}_2\text{O}-$ )为主要构成单元的高分子化合物, 包括聚缩醛均聚物(例如, 美国杜邦公司制, 商品名“デルリン”; 旭化成(株)制, 商品名“テナック 4010”等)、除了甲醛基以外还含有其他共聚用单体单元的聚缩醛共聚物(例如, ポリプラスチックス(株)制, 商品名“ジュラコン”等)。在共聚物中, 共聚用单体单元含有  $\text{C}_2-\text{C}_6$  左右(优选  $\text{C}_2-\text{C}_4$  左右)的烷醛基单元(例如, 乙醛基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、丙醛基、丁醛基等)。共聚用单体单元的含量可从少量, 例如, 相对于聚缩醛树脂总量为 0.01~20 摩尔%, 优选 0.03~10 摩尔%(例如, 0.05~9 摩尔%), 更优选 0.1~8 摩尔%左右的范围选择。

聚缩醛共聚物可以用二成分构成的共聚物、用三成分构成的三元共聚物。聚缩醛共聚物除了无规共聚物以外, 也可以是嵌段共聚物(例如, 特公平 2-24307 号公报, 旭化成工业(株)制, 商品名“テナック LA”、“テナック LM”等)、接枝共聚物等。另外, 聚缩醛树脂不仅可以是线形的结构, 也可以是支链结构, 也可以是具有交联结构。

另外,聚缩醛树脂的末端例如可以通过与醋酸、丙酸等羧酸或它们的酸酐的酯化等进行稳定化。聚缩醛的聚合度、支链度及交联度也没有特殊限制,只要可以熔融成型即可。聚缩醛系树脂的分子量没有特殊限制,例如,重均分子量是 5,000~500,000,优选的是 10,000~400,000 左右。

前述聚缩醛树脂,例如可以通过将甲醛、多聚甲醛、乙醛等醛类,三噁烷、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、苯乙烯化氧、环己烯化氧、1,3-二氧杂戊环、二乙二醇甲缩醛、1,4-丁二醇甲缩醛等环状醚或环状甲缩醛聚合而制得。此外,作为共聚成分,也可以使用烷基或芳基缩水甘油醚(例如,甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、萘基缩水甘油醚等)、亚烷基或聚氧亚烷基二醇二缩水甘油醚(例如,乙二醇二缩水甘油醚、三乙二醇缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚等)、烷基或芳基缩水甘油醇、环状酯(例如, $\beta$ -丙内酯等)及乙烯基化合物(例如,苯乙烯、乙烯基醚等)。

(受阻酚系化合物)

受阻酚系化合物中包括常用的酚系抗氧化剂,例如,单环式受阻酚化合物(2,6-二叔丁基-对甲酚等)、用烃基或含硫原子的基连结的多环式受阻酚化合物[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷等  $C_{1-10}$  亚烷基双~四(叔丁基酚)类; 4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基酚)等  $C_{2-10}$  链烯基或二烯炔双~四(叔丁基酚)类; 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯等  $C_{6-20}$  亚芳基或亚芳烷基双~四(叔丁基酚)类; 4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基酚)等用具有硫原子的基连结的双(叔丁基酚)类等]、具有酯基或酰胺基的受阻酚化合物[正-十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸酯、正十八烷基-2-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸酯等  $C_{2-10}$  有亚烷基羰氧基的叔丁基酚; 用 1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]等脂肪酸的多元醇酯连结的双~四(叔丁基酚)类; 3,9-双[2-{3(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷等的具有杂环基和  $C_{2-10}$  亚烷基羰氧



基的双~四(叔丁基酚)类; 2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苄基)乙基]-4,6-二叔戊基苄基丙烯酸酯等的有 $C_{3-10}$ 链烯基羧基的叔烷基酚(例如,叔丁基酚、叔戊基酚等); 二-正-十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯基等的有膦酸酯基的受阻酚化合物; N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-二氢化肉桂酰胺)等的有酰胺基的受阻酚化合物等等。其中,优选具有叔丁基(尤其是多个叔丁基)的酚化合物(尤其是具有多个叔丁基酚部位的化合物)。最优选的是用前述脂肪酸的多元醇酯连结的双~四(单~四叔丁基酚)类,尤其是用 $C_{2-10}$ 脂肪酸(特别是 $C_{2-6}$ 脂肪酸)的二~四元醇酯基连结的双~四(单或二叔丁基酚)类。

前述受阻酚系化合物可以使用1种或2种以上组合使用。

(耐气候(光)稳定剂)

作为耐气候(光)稳定剂,可列举(a)苯并三唑系化合物、(b)二苯甲酮系化合物、(c)芳香族苯甲酸酯系化合物、(d)氰基丙烯酸酯系化合物、(e)草酸酐替苯胺系化合物及(f)受阻胺系化合物等。

作为前述(a)苯并三唑系化合物,可列举2-(2'-羟基-5'-甲基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二异戊基苄基)苯并三唑等的有羟基及烷基( $C_{1-6}$ 烷基)取代芳基的苯并三唑类; 2-[2'-羟基-3',5'-双(2,2-二甲基苄基)苄基]苯并三唑等的具有羟基及烷基( $C_{1-6}$ 烷基)取代的芳基的苯并三唑类; 2-[2'-羟基-3',5'-双( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苄基]苯并三唑等的具有羟基及芳烷基(或芳基)取代的芳基的苯并三唑类; 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苄基)苯并三唑等的有羟基及烷氧( $C_{1-10}$ 烷氧)基取代的芳基的苯并三唑类等。优选的苯并三唑系化合物是具有羟基及 $C_{1-6}$ 烷基取代的 $C_{6-10}$ 芳基(尤其是苄基)的苯并三唑类,以及有羟基及 $C_{6-10}$ 芳基- $C_{1-6}$ 烷基(尤其是苄基- $C_{1-4}$ 烷基)取代的芳基的苯并三唑类。

作为前述(b)二苯甲酮系化合物,可列举有多个羟基的二苯甲酮类(2,4-二羟基二苯甲酮等的二~四羟基二苯甲酮; 2-羟基-4-羟基苄基二苯甲酮等的有羟基及羟基取代的芳基或芳烷基的二苯甲酮类等); 有

- 羟基及烷氧(C<sub>1-16</sub>烷氧)基的二苯甲酮类(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮等)等。优选的二苯甲酮系化合物,
- 5 是有羟基同时有羟基取代的C<sub>6-10</sub>芳基(或C<sub>6-10</sub>芳基-C<sub>1-4</sub>烷基)的二苯甲酮类,尤其是有羟基同时有羟基取代的苯基-C<sub>1-2</sub>烷基的二苯甲酮类。

作为前述(c)芳香族苯甲酸酯系化合物,可列举对-叔丁基苯基水杨酸酯、对-辛基苯基水杨酸酯等的烷基苯基水杨酸酯类。

- 10 作为前述(d)氟基丙烯酸酯系化合物,可列举2-乙基己基-2-氟基-3,3-二苯基丙烯酸酯、乙基-2-氟基-3,3-二苯基丙烯酸酯等的含氟基的二苯基丙烯酸酯类等。

- 作为前述(e)草酸酰替苯胺系化合物,可列举N-(2-乙基苯基)-N'-(2-乙氧基-5-叔丁基苯基)草二酰胺、N-(2-乙基苯基)-N'-(2-乙氧基-苯基)草二酰胺等的有可取代到氮原子上的苯基的草二酰胺类。
- 15

- 作为前述(f)受阻胺系化合物,可列举有立体位阻性基的哌啶衍生物,例如,含有酯基的哌啶衍生物[4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等的脂肪族酰氧基哌啶(C<sub>2-20</sub>脂肪族酰氧基四甲基哌啶等);4-苯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等的芳香族酰氧基哌啶(C<sub>7-11</sub>芳香族酰氧基-四甲基哌啶等);双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)乙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)己二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯等的脂肪族二或三羧酸-双或三哌啶基酯(C<sub>2-20</sub>脂肪族二羧酸-双哌啶酯等);双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)对苯二甲酸酯、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)苯-1,3,5-三羧酸酯等的芳香族二~四羧酸-二~四哌啶酯(芳香族二或三羧酸-双或三哌啶酯等)等];含醚基哌啶衍生物[4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等的C<sub>1-10</sub>烷氧基哌啶(C<sub>1-6</sub>烷氧基-四甲基哌啶等);4-环己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等的C<sub>5-8</sub>环烷氧基-哌啶;4-苯氧基-2,2,6,6-四甲基哌
- 20
- 25
- 30

定等的芳氧基哌啶; 4-苄氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶等  $C_{6-10}$  芳基- $C_{1-4}$  烷氧基-哌啶等; 1, 2-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基)乙烷等的亚烷基二氧基哌啶( $C_{1-10}$  亚烷二氧基-双哌啶等)等]、含酰胺基哌啶衍生物[4-(苯基氨基甲酰氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶等的氨基甲酰氧基哌啶; 双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基-1, 6-二氨基甲酸酯等的氨基甲酰氧基取代的亚烷基二氧基-双哌啶等]等。另外, 还包括高分子量的哌啶衍生物缩聚物(琥珀酸二甲基-1-(2-羟乙基)-4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶缩聚物等)等。

优选的受阻胺系化合物是含酯基的哌啶衍生物, 尤其是脂肪族羧酸哌啶酯(优选  $C_{2-16}$  脂肪族二羧酸-双哌啶酯、更优选  $C_{6-14}$  脂肪族二羧酸-双四甲基哌啶酯等)、芳香族二或三羧酸-双或三哌啶酯等。

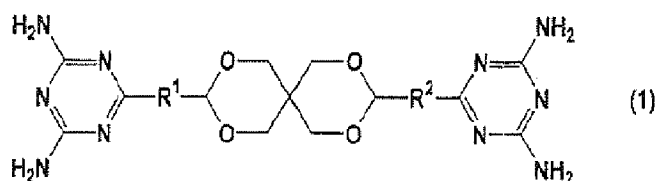
前述耐气候(光)稳定剂可以单独用, 也可以将同种或不同种的化合物 2 种以上组合使用。优选将受阻胺系化合物(f)与从其他耐气候(光)稳定剂中选出的至少 1 种并用, 最优选苯并三唑系化合物与受阻胺系化合物并用。在此种情况下, 受阻胺系化合物与苯并三唑系化合物的比例, 前者/后者(重量比)=0/100~80/20, 优选 10/90~70/30、更优选 20/80~60/40 左右。

(有三嗪环的螺化合物)

作为有三嗪环的螺化合物, 可以是在螺化合物的侧链上有三嗪环的化合物, 三嗪环的个数没有特殊限制, 是 1~4 个, 优选是 1~2 个左右(最优选 2 个)。特别是, 螺化合物中有连结 2 个三嗪环的结构

的化合物(即, 螺化合物的两末端有三嗪环的化合物)是优选的。前述三嗪环中, 包括 1, 2, 3-三嗪、1, 2, 4-三嗪及 1, 3, 5-三嗪。其中, 优选 1, 3, 5-三嗪。另外, 三嗪可以有烷基( $C_{1-4}$  烷基等)、芳基、氨基或取代氨基等的取代基。作为三嗪环优选具有作为取代基的氨基或取代的氨基的 1, 3, 5-三嗪, 最优选胍胺环。

螺环部分可以只是碳构成的螺环, 优选有杂原子(尤其是氧原子)作为环的构成原子的螺环。作为这样的螺化合物, 例如可列举以下式(1)表示的两个末端有胍胺环的螺化合物等。



(式中,  $R^1$  与  $R^2$  相同或不同, 表示亚烷基、亚芳基或亚芳烷基)

在前式(1)中, 作为用  $R^1$  与  $R^2$  表示的亚烷基, 可列举亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚异丁基等直链或支链状的  $C_{1-10}$  亚烷基等。作为亚芳基可列举亚苯基、亚萘基等  $C_{6-10}$  亚芳基。作为亚芳烷基可列举前述亚烷基与亚芳基连结的基等。优选的  $R^1$  与  $R^2$  是亚烷基 ( $C_{1-6}$  亚烷基等), 尤其是  $C_{1-3}$  亚烷基 (亚乙基等) 等。另外, 前述  $R^1$  与  $R^2$  还可以有甲基等的  $C_{1-4}$  烷基、苯基、氨基、N-取代氨基等的取代基。

作为这样的螺化合物, 例如, 可列举 3, 9-双[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)乙基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷(CTU 胍胺)、3, 9-双[1-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)甲基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷(CMTU 胍胺)、3, 9-双[2-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)-2-甲基乙基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷、3, 9-双[1-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)-1, 1-二甲基甲基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷、3, 9-双[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)-1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷、3, 9-双[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)-2, 2-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷等的 3, 9-双[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)  $C_{1-6}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷等。这些螺化合物中, 优选的是 3, 9-双[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)直链或支链  $C_{1-3}$  烷基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷, 例如, CTU 胍胺、CMTU 胍胺、3, 9-双[3-(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氨基苯基)-1, 1-二甲基丙基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷等, 最优选的是 CTU 胍胺。

这些螺化合物既可以是含结晶水的化合物或水合化合物, 也可以是无水化合物, 而从螺化合物在聚缩醛树脂中的分散性观点考虑, 最优选的是使用含结晶水的螺化合物。通常, 1 个分子的螺化合物中含有

0.1~3个分子的结晶水。

这样的螺化合物，例如，可采用在醇系有机溶剂中，在碱性催化剂存在下，使有四噁螺环的二腈与二氰基二酰胺在高压下反应的方法（特开平 5-32664 号公报），在醚系有机溶剂中，在碱性催化剂存在下，使之后应的方法（特公昭 44-8676 号公报）等来制造。

使有这种四噁螺环的二腈与二氰基二酰胺反应，也可制造一末端有氰基和另一末端有胍胺环的螺化合物。作为末端有氰基和另一末端有胍胺环的螺化合物，可列举 3-(氰基烷基)-9-[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷[例如，3-(2-氰基乙基)-9-[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷(CTU 单胍胺)、3-(1-氰基甲基)-9-[1-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)甲基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷(CMTU 单胍胺)、3-(2-氰基-2-甲基乙基)-9-[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-2-甲基乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷、3-(1-氰基-1,1-二甲基甲基)-9-[3-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-1,1-二甲基甲基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷、3-(3-氰基-2,2-二甲基丙基)-9-[3-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-2,2-二甲基丙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷以及 3-(3-氰基-1,1-二甲基丙基)-9-[3-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-1,1-二甲基丙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷等的 3-(氰基 C<sub>1-6</sub> 烷基)-9-[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基) C<sub>1-6</sub> 烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷等。这些螺化合物之中，优选的是 3-(氰基 C<sub>1-5</sub> 直链或支链烷基)-9-[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)支链或支链 C<sub>1-5</sub> 烷基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷，例如，CTU 单胍胺、CMTU 单胍胺、3-(3-氰基-1,1-二甲基丙基)-9-[3-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-1,1-二甲基丙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷等，最优选的是 CTU 单胍胺。

这种一末端有三嗪环(胍胺环等)的螺化合物，及在该一末端有三嗪环的螺化合物与两末端有三嗪环(胍胺环等)的螺化合物的混合物也包括在本发明的螺化合物中。

这些之中，优选的是至少两末端有三嗪环的螺化合物。例如，3,9-双[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)烷基]-2,4,8,10-四噁螺

[5.5]十一烷, 和 3-(氰基烷基)-9-[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氮苯基)烷基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷构成的螺化合物, 最优选的是 3, 9-双[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氮苯基)C<sub>1-6</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷与 3-(氰基 C<sub>1-6</sub>烷基)-9-[(3, 5-二氨基-2, 4, 6-三氮苯基)C<sub>1-6</sub>烷基]-2, 4, 8, 10-四噁螺[5.5]十一烷构成的螺化合物。

(各成分的比例)

本发明的树脂组合物中, 受阻酚系化合物的比例, 相对于聚缩醛树脂 100 重量份为 0.001~5 重量份, 优选 0.005~3 重量份, 更优选 0.01~1 重量份左右。

耐气候(光)稳定剂的比例, 相对于聚缩醛树脂 100 重量份为 0.01~5 重量份, (例如, 0.01~3 重量份), 优选 0.01~2 重量份, 更优选 0.1~2 重量份(例如, 0.1~1.5 重量份)左右。

螺化合物的比例, 相对于聚缩醛树脂 100 重量份为 0.001~10 重量份, 优选 0.01~5 重量份, 更优选 0.03~1 重量份左右。

另外, 本发明的树脂组合物中, 耐气候(光)稳定剂与螺化合物的比例, 前者/后者(重量比)=0.01/1~30/1, 优选 0.1/1~10/1, 更优选 0.3/1~3/1 左右。

(着色剂)

另外, 本发明的聚缩醛树脂组合物还可以含着色剂。作为着色剂可使用各种染料或颜料, 染料优选溶剂染料, 可列举偶氮系染料、蒽醌系染料、酞菁系染料或萘醌系染料等。有关颜料可使用无机颜料及有机颜料的任一种。

作为无机颜料, 可列举钛系颜料、锌系颜料、炭黑(炉法炭黑、槽法炭黑、乙炔炭黑、凯奇恩(ケッチェンブラック)炭黑等)、铁系颜料、钼系颜料、镉系颜料、铅系颜料、钴系颜料及铝系颜料等。

作为有机颜料, 可列举偶氮系颜料、蒽醌系颜料、酞菁系颜料、喹吖啶系颜料、茈系颜料、周因酮(ペリノン)系颜料、异吲哚满系颜料、二噁嗪系颜料或士林系颜料等。

上述着色剂可以单独使用, 还可将多种着色剂组合使用。当采用遮光效果高的着色剂(炭黑、钛白(氧化钛)、酞菁系颜料等、尤其是炭黑)时, 可提高耐气候(光)性。

着色剂的含量,例如,相对于聚缩醛树脂100重量份为0~5重量份(例如,0.01~5重量份),优选0.1~4重量份,更优选是0.1~2重量份左右。

另外,在本发明的树脂组合物中,还可添加加工稳定剂或耐热稳定剂5 剂等提高成型性或耐热性。

(加工稳定剂)

作为加工稳定剂,可列举从(a)长链脂肪酸或其衍生物、(b)聚氧亚烷基二醇、(c)聚硅氧烷化合物等中选出的至少一种。

(a)长链脂肪酸或其衍生物

10 前述长链脂肪酸可以是饱和脂肪酸,也可以是不饱和脂肪酸。另外,也可以用羟基等的取代基取代一部分氢原子。作为这样的长链脂肪酸,可列举 $C_{10}$ 以上的1元或2元的脂肪酸,例如, $C_{10}$ 以上的一元饱和脂肪酸[癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萘酸、褐藻酸等的 $C_{10-34}$ 饱和脂肪酸(优选 $C_{10-26}$ 饱和脂肪酸)等]、 $C_{10}$ 以上的一元不饱和脂肪酸[油酸、亚油酸、亚麻酸、花生油烯酸、芥酸等的 $C_{10-34}$ 15 不饱和脂肪酸(优选 $C_{10-26}$ 不饱和脂肪酸)等]、 $C_{10}$ 以上的二元脂肪酸(二元性脂肪酸)[癸二酸、十二烷二酸、十四烷酸、十六烷二酸等的二元的 $C_{10-30}$ 饱和脂肪酸(优选二元的 $C_{10-20}$ 饱和脂肪酸)、癸烯二酸、十二烯二酸等二元的 $C_{10-30}$ 不饱和脂肪酸(优选二元的 $C_{10-20}$ 不饱和脂肪酸等)]。这些脂肪酸可以使用一种或者二种以上组合使用。前述脂肪酸,也包括分子内有1个或多个羟基的脂肪酸(例如,12-羟基硬脂酸等的羟基饱和 $C_{10-26}$ 脂肪酸等)。

前述长链脂肪酸的衍生物包括脂肪酸酯及脂肪酰胺等。作为前述长链脂肪酸酯,对其结构没有特殊限制,可以使用直链或支链脂肪酸酯的任一种,可以列举出前述长链脂肪酸与醇的酯(单酯、二酯、三酯、四酯等有1个或多个酯键的酯等,构成长链脂肪酸酯的醇,对其种类没有特殊限制,但优选多元醇。作为前述多元醇,可列举 $C_{2-8}$ 左右,优选 $C_{2-6}$ 25 左右的多元醇或其聚合物,例如,亚烷基二醇(例如,乙二醇、二乙二醇、丙二醇等 $C_{2-8}$ 亚烷基二醇(优选 $C_{2-6}$ 亚烷基二醇)等)等二醇类,丙三醇、三羟甲基丙烷或这些的衍生物等三元醇类,季戊四醇、山梨糖醇酐或这些的衍生物等四元醇类及这些多元醇类的均聚或共聚物(例如,聚乙二醇、聚丙二醇等聚氧亚烷基二醇的均聚物或共聚物、聚丙三30

醇、二季戊四醇、聚季戊四醇等)等。前述聚亚烷基二醇的平均聚合度是2以上(例如,2~500),优选2~400(例如2~300)左右,优选平均聚合度16以上(例如,20~200左右),这样的聚亚烷基二醇适合与C<sub>12</sub>以上的脂肪酸形成酯使用。优选的多元醇是平均聚合度2以上的聚亚烷基二醇。这些多元醇可以用一种或二种以上组合使用。

作为这样的长链脂肪酸酯的例子,可列举乙二醇二硬脂酸酯、丙三醇单硬脂酸酯、丙三醇三棕榈酸酯、聚丙三醇三硬脂酸酯、三羟甲基丙烷棕榈酸酯、季戊四醇单十一酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚亚烷基二醇(聚乙二醇、聚丙二醇等)的单月桂酸酯、单棕榈酸酯、单硬脂酸酯、单山梨酸酯、单褐藻酸酯、二月桂酸酯、二棕榈酸酯、二硬脂酸酯、二山梨酸酯、二褐藻酸酯、二油酸酯、二亚油酸酯等。

作为前述脂肪酰胺,可使用前述长链脂肪酸(一元或二元的长链脂肪酸)与胺类(单胺、二胺、多胺类等)的酰胺(单酰胺、双酰胺等)。作为单酰胺,例如,可以举出癸酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、花生酰胺、山梨酰胺、褐藻酰胺等饱和脂肪酸的伯酰胺,油酰胺等不饱和脂肪酸的伯酰胺,硬脂酰基硬脂酰胺、硬脂酰基油酰胺等饱和和不饱和脂肪酸与单胺的仲酰胺等。优选的脂肪酰胺是双酰胺。所述双酰胺包括C<sub>1-6</sub>亚烷基二胺(尤其是1,2-亚烷基二胺)与前述脂肪酸的双酰胺等。作为其具体例,可列举乙二胺-二硬脂酰胺(亚乙基双硬脂酰胺)、乙二胺-二山梨酰胺、乙二胺-二褐藻酰胺、己二胺-二硬脂酰胺、乙二胺-二油酰胺、乙二胺-二芥子酰胺等,还可以使用在乙二胺-(硬脂酰胺)油酰胺等的亚烷基二胺的胺部位结合有不同酰基结构的双酰胺等。前述酰胺中,构成酰胺的脂肪酸是饱和脂肪酸为好。

这些长链脂肪酸或其衍生物可单独使用或二种以上组合使用。

#### (b) 聚氧亚烷基二醇

前述聚氧亚烷基二醇,包括亚烷基二醇(例如,乙二醇、丙二醇、丁二醇等C<sub>2-6</sub>亚烷基二醇(优选C<sub>2-4</sub>亚烷基二醇等)的均聚物、共聚物及它们的衍生物。作为具体例,可列举聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等的聚C<sub>2-6</sub>氧亚基二醇(优选聚C<sub>2-4</sub>氧亚烷基二醇),聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物(无规或嵌段共聚物等),聚氧乙烯聚氧丙烯甘油醚、聚氧乙烯聚氧丙烯单丁醚等共聚物类。优选的聚氧亚烷基二醇是有氧乙烯单元的聚合物,例如,聚乙二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物及这些的衍生物等。



另外前述聚氧亚烷基二醇的数均分子量是 $1 \times 10^3 - 1 \times 10^6$  (例如 $1 \times 10^3 - 5 \times 10^5$ )、优选 $2 \times 10^3 - 1 \times 10^5$  ( $2 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ ) 左右。

聚氧亚烷基二醇可以单独使用或二种以上组合使用。

#### (c) 聚硅氧烷化合物

- 5 聚硅氧烷系化合物包括聚有机硅氧烷等。作为聚有机硅氧烷，可列举二烷基硅氧烷 (例如，二甲基硅氧烷等)、烷基芳基硅氧烷 (例如，甲基苯基硅氧烷等)、二芳基硅氧烷 (例如，二苯基硅氧烷等) 等均聚物 (例如，聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷等) 或共聚物，聚有机硅氧烷也可以是低聚物。另外，聚有机硅氧烷也包括在分子末端或主链  
10 上有环氧基、羟基、烷氧基、羧基、氨基或取代的氨基 (二烷基氨基等)、醚基、乙烯基、(甲基) 丙烯酰基等有取代基的改性聚有机硅氧烷 (例如，改性聚硅氧烷) 等。这些聚硅氧烷系化合物可以单独使用或二种以上组合使用。

- 前述加工稳定剂的比例，相对于聚缩醛树脂 100 重量份为 0.01 ~ 10  
15 重量份，优选 0.03 ~ 5 重量份 (例如，0.05 ~ 3 重量份) 左右，最优选 0.05 ~ 2 重量份左右。

#### (耐热稳定剂)

- 前述耐热稳定剂，包括 (a) 碱性氮化合物，(b) 磷化合物，(c) 有机羧酸金属盐，(d) 碱或碱土类金属化合物，(e) 水滑石  
20 (ハイドロタルサイト) 及 (f) 沸石等。

#### (a) 碱性氮化合物

碱性含氮化合物包括低分子化合物及高分子化合物 (含氮树脂)。

- 作为含氮低分子化合物，例如可列举脂肪族胺类 (单乙醇胺或二乙醇胺等)、芳香族胺类 (邻-甲苯胺、对-甲苯胺、对苯二甲二胺等芳香族仲胺或叔胺)、酰胺化合物 (丙二酰胺、间苯二甲酰胺等多元羧酰胺、对-氨基苯并酰胺等)、胍或其衍生物 (胍、脲、多元羧酰胍等的酰胍等)、多氨基三嗪类 [胍胺、甲基胍胺、苯并胍胺、琥珀胍胺、己二胍胺、1,3,6-三 (3,5-二氨基-2,4,6-三嗪基) 己烷、酞并胍胺等胍胺或其衍生物、三聚氰胺或其衍生物 (三聚氰胺; 密白胺、密勒胺、密弄胺等三聚氰胺  
25 缩合物等)]、尿嘧啶或其衍生物 (尿嘧啶、尿苷等)、胞嘧啶或其衍生物 (胞嘧啶、胞啶等)、胍或其衍生物 (胍、氰基胍等的非环状胍; 肌酸内酰胺等环状胍等)、尿素或其衍生物 [缩二脲、二脲、亚乙基脲、乙  
30

炔二脲、异亚丁基二脲、2-亚丁烯基二脲、尿素与甲醛的缩合物、乙内酰脲、取代的乙内酰脲衍生物(1-甲基乙内酰脲、5-丙基乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲等单或二C<sub>1-4</sub>烷基取代体;5-苯基乙内酰脲,5,5-二苯基乙内酰脲等芳基取代体;5-甲基-5-苯基乙内酰脲等烷基芳基取代体等)、尿囊素、取代的尿囊素衍生物(例如,单、二或三C<sub>1-4</sub>烷基取代体、芳基取代体等)、尿囊素的金属盐(尿囊素二羟基铝、尿囊素单羟基铝、尿囊素铝等与周期表3B族金属的盐等)、尿囊素与醛化合物的反应生成物(尿囊素甲醛加成物等)、尿囊素与咪唑化合物的化合物(尿囊素钠-d1吡咯烷酮羧酸酯等)、有机酸盐等]等。

10 作为含氮树脂,例如,可列举通过与甲醛反应而生成的氨基树脂(脲胺树脂、三聚氰胺树脂、胍树脂等缩合树脂、苯酚-三聚氰胺树脂、苯并胍胺-三聚氰胺树脂、芳香族聚胺-三聚氰胺树脂等共缩聚树脂等)、芳香族胺-甲醛树脂(苯胺树脂等)、聚酰胺树脂(例如,尼龙3(聚β-丙氨酸)、尼龙46、尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙MXD6、  
15 尼龙6-10、尼龙6-11、尼龙6-12、尼龙6-16-610等均聚或共聚的聚酰胺、有羟甲基或烷氧基甲基的取代聚酰胺等)、聚酯酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚氨酯、聚丙烯酰胺、聚(N-乙烯基羧酰胺)、N-乙烯基羧酰胺与其他乙烯基单体的共聚物。

这些的碱性含氮化合物可以单独使用或者二种以上组合使用。

20 优选的含氮化合物,包括脲胺类(己二酰二脲胺等),三聚氰胺或其衍生物[尤其是三聚氰胺或三聚氰胺缩合物(密白胺、密勒胺等)、脲衍生物(氰基脲、肌酸内酰胺等)、尿素衍生物(二脲、尿素与甲醛的缩合物、尿囊素、尿囊素的金属盐(尿囊素二羟基铝等))、含氮树脂[氨基树脂(三聚氰胺树脂、三聚氰胺-甲醛树脂等氨基树脂;交联三聚氰  
25 胺树脂等的交联氨基树脂等)、聚酰胺树脂等]。

#### (b) 磷化合物

作为磷化合物,可列举烷基磷(例如,三乙基磷、三丙基磷、三丁基磷等三C<sub>1-10</sub>烷基磷等)、环烷基磷(例如,三环己基磷等三C<sub>5-12</sub>环烷基磷等)、芳基磷(例如,三苯基磷、对甲基二苯基磷、二对甲  
30 苯基苯基磷、三间氨基苯基磷、三-2,4-二甲基苯基磷、三-2,4,6-三甲基苯基磷、三-邻-甲苯基磷、三-间-甲苯基磷、三-对-甲苯基磷等三C<sub>6-12</sub>芳基磷等)、芳烷基磷(例如,三-邻-甲氧苄基磷、三-对-

甲氧苄基膦等三  $C_{6-12}$  芳基  $C_{1-4}$  烷基膦等)、芳基链烯基膦(例如、二苯基乙烯基膦、烯丙基二苯基膦等二  $C_{6-12}$  芳基  $C_{2-10}$  链烯基膦等)、芳基芳烷基膦(例如,对甲氧苄基苯基膦等二  $C_{6-12}$  芳基  $C_{6-12}$  芳基  $C_{1-4}$  烷基膦、或二-对-甲氧苄基苯基膦等  $C_{6-12}$  芳基二  $C_{6-12}$  芳烷基膦等)、烷基芳基芳烷基膦(例如,甲基苯基-对-甲氧苄基膦等  $C_{1-10}$  烷基  $C_{6-12}$  芳基  $C_{6-12}$  芳基  $C_{1-4}$  烷基膦等)、双膦类[例如,1,4-双(二苯基膦基)丁烷等双(二  $C_{6-12}$  芳基膦基)  $C_{1-10}$  链烷]等,这些膦化合物可以单独使用或二种以上组合使用。

(c) 有机羧酸金属盐

10 作为有机羧酸金属盐,可列举有机羧酸与金属(Na、K等碱金属;Mg、Ca等碱土金属;Zn等过渡金属等)的盐。

前述有机羧酸可以是低分子或高分子的任一种,除了在前述长链脂肪酸项中列举的长链饱和或不饱和脂肪族羧酸等以外,也可以使用  $C_{10}$  以下的低级饱和或不饱和脂肪族羧酸、不饱和脂肪族羧酸的聚合物  
15 等。另外,这些脂肪族羧酸也可以有羟基。

作为前述低级饱和脂肪族羧酸,可列举饱和  $C_{1-9}$  单羧酸(乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、三甲基乙酸、己酸、辛酸等)、饱和  $C_{2-9}$  二羧酸(乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸等)、以及它们的含氧酸(二醇酸、2-羟基丙酸、甘油酸、羟基丁酸、柠檬酸等)等。  
20

作为低级不饱和脂肪族羧酸,可列举不饱和  $C_{3-9}$  单羧酸[(甲基)丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸等]、不饱和  $C_{4-9}$  二羧酸(马来酸、富马酸等)、以及这些的含氧酸(丙炔酸等)等。

另外,作为不饱和脂肪族羧酸的聚合物,可列举聚合性不饱和羧酸[ $\alpha\beta$ -乙烯性不饱和羧酸,例如,(甲基)丙烯酸等的聚合性不饱和  
25 和单羧酸、聚合性多元羧酸(衣康酸、马来酸、富马酸等)、前述多元羧酸的酸酐或单脂(马来酸单乙酯等的单  $C_{1-10}$  烷基酯等)等]与烯烃(乙烯、丙烯等的  $\alpha$ - $C_{2-10}$  烯烃等)的共聚物等。

这些有机羧酸金属盐可以单独使用或二种以上组合使用。

30 优选的有机羧酸金属盐是碱土类金属有机羧酸盐(醋酸钙、柠檬酸钙、硬脂酸钙、硬脂酸镁、12-羟基硬脂酸钙等)、离子键树脂(前述聚合性不饱和多元羧酸与烯烃的共聚物中含的羧基的至少一部分被

前述金属离子中和的树脂)等。前述离子键树脂,例如从市场购得的 ACLYN(アライド・シグナル社制)、ハイミラン(三井杜邦化学品公司制)、サーリン(杜邦公司制)等。

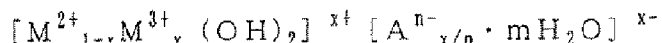
(d) 碱或碱土类金属化合物

- 5 碱或碱土类金属化合物,包括 CaO、MgO 等的金属氧化物, Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub> 等的金属氢氧化物,金属无机酸盐(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub> 等的金属碳酸盐、硼酸盐或磷酸盐等的无机酸盐等)等的无机化合物,最优选的是金属氧化物及金属氢氧化物。前述化合物中,优选碱土类金属化合物。

- 10 这些碱或碱土类金属化合物可以单独使用或二种以上组合使用。

(e) 水滑石

作为水滑石可以使用特开昭 60-1241 号公报及特开平 9-59475 号公报等所述的水滑石类,例如,以下式表示的水滑石化合物。



- 15 (式中, M<sup>2+</sup>表示 Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>等 2 价金属离子, M<sup>3+</sup>表示 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等 3 价金属离子, A<sup>n-</sup>表示 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等的 n 价(尤其是 1 价或 2 价)阴离子, X 是 0<X<0.5, m 是 0≤m<1)。

这些水滑石可以单独使用或二种以上组合使用。

- 20 再者,水滑石可从协和化学工业(株)买到“DHT-4A”、“DHT-4A-2”、“アルカマイザー”等。

(f) 沸石

- 25 作为沸石没有特殊限制,可用 H 型以外的沸石,例如,特开平-7-62142 号公报所述的沸石[最小单位单元(セル)是碱和/或碱土类金属的结晶性铝硅酸盐的沸石(A 型、X 型、Y 型、L 型及 ZSM 型沸石、丝光沸石型沸石;菱沸石、丝光沸石、八面沸石等天然沸石等)等]。

这些沸石可以单独使用或二种以上组合使用。

再者,可以东曹公司[东ソー(株)]得到 A 型沸石,即“ゼオラム A-3”、“ゼオラム A-4”、“ゼオラム A-5”等,还可以得到 X 型沸石“ゼオラム F-9”、Y 型沸石“HSZ-320NAA”等。

- 30 前述耐热稳定剂可使用 1 种或 2 种以上组合使用。将碱性含氮化合物与从腈化合物、有机羧酸金属盐、碱或碱土类金属化合物、水滑

石及沸石中选出的至少一种组合使用时，用少量则可赋予耐热稳定性。

前述耐热稳定剂的比例，例如，相对于聚缩醛树脂 100 重量份，可从 0.001~10 重量份，优选 0.001~5 重量份（尤其是 0.01~2 重量份）左右的范围选择。

前述加工稳定剂及耐热稳定剂可使用 1 种或 2 种以上组合使用。

本发明的聚缩醛树脂组合物，根据需要也可将常用的添加剂，例如抗氧剂（胺系、磷系、硫系、对苯二酚系、喹啉系抗氧剂等）、脱模剂、成核剂、抗静电剂、润滑性改进剂、抗冲击性改进剂、阻燃剂、表面活性剂、抗菌剂、抗霉剂、芳香剂、香料、各种聚合物（例如，烯炔系树脂、聚酯系树脂、氨基甲酸酯系树脂等）、填充剂（例如，玻璃纤维或碳纤维等纤维状填充剂、玻璃球珠、精纺纤维、高岭土、滑石、云母、玻璃片等粉粒状或板状填充剂等）等 1 种或 2 种以上加以组合后加入。另外，还可根据需要添加耐气候（光）性好的树脂，例如，丙烯酸系树脂（聚甲基丙烯酸甲酯等的 C<sub>1-10</sub> 烷基（甲基）丙烯酸酯的均聚物或共聚物）、丙烯酸系芯壳聚合物、聚碳酸酯树脂等。

（聚缩醛树脂组合物的制造方法）

本发明的聚缩醛树脂组合物可以是粉粒状混合物或熔融混合物，可用常用的方法将聚缩醛树脂与受阻酚系化合物、耐气候（光）稳定剂以及前述螺化合物、和根据需要与其他的添加剂进行混合而制得。例如，可用（1）从主进料装置添加各成分，用单螺杆或双螺杆挤出机进行混炼挤出造粒后，进行成型的方法；（2）从主进科器添加螺化合物以外的成分，而将螺化合物或螺化合物与聚缩醛树脂从侧进科器进料，用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机造粒后进行成型的方法；（3）先配制组成不同的粒料（母料），将规定量的该粒料混合（稀释）供给成型，获得规定组成的成型品的方法；（4）在聚缩醛树脂的粒料中散布抑制剂等使之粘附后，进行成型获得规定组成的成型品的方法等。另外，在成型品用的组合物的调制中，若将作为基体的聚缩醛树脂的粉粒体（例如，聚缩醛树脂的一部分或全部粉碎的粉粒体）与其他的成分（受阻酚化合物、耐气候（光）稳定剂、螺化合物等）混合后进行熔融混炼，则有利于提高添加物的分散。

本发明的聚缩醛树脂组成物，尤其是在成型后使用或保管的环境

中, 有所要求的良好耐气候(光)稳定性, 不仅可延长成型品寿命, 而且, 还可在其成型加工(尤其是熔融成型加工)工序中, 显著抑制聚缩醛树脂因氧化或热分解等而生成甲醛, 可改善作业环境。另外, 可显著抑制分解物或添加物对模具的粘附, 来自成型品的分解物或添加物的浸出, 可改善成型加工时的诸问题。因此, 本发明的树脂组成物, 可用常用的成型方法, 例如, 注射成型、挤出成型、压缩成型、吹塑成型、真空成型、发泡成型、旋转成型、气体注射成型(ガスイジェクションモールドイング)等方法, 成型各种成型品。

#### (成型品)

由前述聚缩醛树脂组合物制成的本发明的聚缩醛树脂成型品, 其中含有加以组合的受阻酚化合物和耐气候(光)稳定剂及特定的螺化合物, 其耐气候(光)稳定性好, 同时甲醛发生量较少。即, 用含抗氧剂等稳定剂的现有的聚缩醛树脂制成的成型品, 甲醛的生成量较多, 不仅腐蚀或变色等, 而且污染生活环境及作业环境。例如, 一般来自市场销售的聚缩醛树脂成型品的甲醛发生量, 在干式(恒温干燥气氛下)状态下每 $1\text{cm}^2$ 表面积是 $2\sim 5\mu\text{g}$ 左右, 在湿式状态(恒温湿润气氛下)每 $1\text{cm}^2$ 表面积是 $3\sim 6\mu\text{g}$ 左右。

与此相反, 本发明的聚缩醛树脂成型品, 在干式时, 甲醛发生量每 $1\text{cm}^2$ 成型品的表面积是 $1.5\mu\text{g}$ 以下( $0\sim 1\mu\text{g}$ 左右), 优选 $0\sim 0.8\mu\text{g}$ , 更优选 $0\sim 0.7\mu\text{g}$ 左右, 通常是 $0.01\sim 0.7\mu\text{g}$ 左右。另外, 湿式时, 甲醛发生量每 $1\text{cm}^2$ 成型品的表面积是 $2.5\mu\text{g}$ 以下( $0\sim 2\mu\text{g}$ 左右), 优选 $0\sim 1.7\mu\text{g}$ , 更优选 $0\sim 1.5\mu\text{g}$ 左右, 通常是 $0.01\sim 1.5\mu\text{g}$ 左右。

本发明的聚缩醛树脂成型品, 在干式及湿式的任一情况下, 只要具有前述甲醛发生量即可, 通常, 在干式及湿式两种情况下都具有前述甲醛发生量。

再者, 干式状态下的甲醛发生量可用下法测定。

根据要求切断聚缩醛树脂成型品, 测定表面积后, 将该成型品的适当量(例如, 表面积为 $10\sim 50\text{cm}^2$ 左右)放入密闭容器(容量 $20\text{ml}$ )中, 在温度 $80^\circ\text{C}$ 下放置24小时。然后, 往该密闭容器中注入 $5\text{ml}$ 水, 按照 JIS K0102, 29(甲醛项)定量该水溶液的甲醛含量, 求出每单位成型品表面积的甲醛发生量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

另外，湿式状态下的甲醛发生量按下法进行测定。

根据要求切断聚缩醛树脂成型品，测定表面积后，把该成型品的适当量（例如，表面积为  $10 \sim 100 \text{ cm}^2$  左右）从含蒸馏水 50ml 的密闭容器（容量 1L）的盖上吊下，加以密闭，在恒温槽内在温度  $60^\circ\text{C}$  下放置 3 小时。然后，在室温放置 1 小时。按照 JIS K0102，29（甲醛项）定量密闭容器中水溶液的甲醛量，求出每单位成型品表面积的甲醛发生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）。

本发明的前述甲醛发生量的数值规定，只要含有聚缩醛树脂、受阻酚系化合物、耐气候（光）稳定剂及螺化合物，不仅对含有常用添加剂（通常的稳定剂、脱模剂等）的聚缩醛树脂组合物的成型品适用，而且对含有无机填充剂、其他聚合物等组合物的成型品，对其成型品表面的大部分（例如， $50 \sim 100\%$ ）由聚缩醛树脂构成的成型品（例如，多色成型品或被覆成型品等）也适用。

本发明的成型品也可在甲醛成为弊害的任一用途（例如，作为自行车零件的把手、操纵杆等）中使用，但优选适用于汽车部件或电气、电子部件（有源部件或无源部件等）、建材和配管部件、日用品（生活）和化妆品用部件、及医用（医疗和治疗）部件。

更具体地讲，作为汽车汽车部件，可列举内方向盘、触感中继线开启器、座椅安全带卡子、皮带拉攀、各种开关、旋钮、控制杆、把手等内装部件，仪表或连接器等电气系统零件，音频机或汽车驾驶导向系统设备等车载电气和电子零件，以车窗开闭调节器的托板为代表的与金属接触的零件、门锁制动器零件、反射镜零件、刮水器电动机系统零件、燃料系统的部件等机构零件。

作为电气·电子部件（机构部件），可列举由聚缩醛树脂制品构成的有多个金属触点的机器件或构材[例如，盒式磁带录音机等音频机、VTR（磁带录象机）、8 mm 录象机、摄像机等的视频机、或复印机、传真机、文字处理机、计算机等的 OA（办公自动化）机、还有用马达、发条等的驱动力进行动作的玩具、电话机、附属于计算机等的键盘等]等。具体地可列举底盘（基底）、齿轮、控制杆、凸轮、滑轮、轴承等。还有至少一部分是聚缩醛树脂制品构成的光及磁介质零件（例如，金属薄膜型磁带盒、磁盘盒、光磁盘盒等），更详细地讲，可适用于音乐用金属带盒、数字音频带盒、8 mm 录象带盒、软盘盒、密盘

盒等。作为光及磁介质零件的具体例，可列举磁带盒零件（磁带盒的箱体、卷轴、轮毂、导向器、滚子、制动器、盖等）、磁盘盒零件（磁盘盒的壳体、百叶板、紧固板等）等。

此外，本发明的聚缩醛树脂制品，还适合在照明器具、门窗、配管、阀门、龙头、卫生间周边设备零件等的建筑材料和配管零件、固定类（滑动固定、铆定类、面固定、导轨固定等）、文具、唇膏与口红容器、洗涤器、净水器、喷嘴、喷雾容器、气溶胶容器、一般容器、注射针的夹具等广泛的生活方面零件、化妆品方面零件、医用方面零件。

#### 10 产业上利用的可能性

本发明的聚缩醛树脂组合物，由于含有受阻酚系化合物、耐气候（光）稳定剂及特定的螺化合物，可大幅度地改善聚缩醛树脂的耐气候（光）稳定性，尤其是成型后光引起的劣化。另外，只少量添加前述成分，便可将来自聚缩醛树脂及成型品的甲醛发生量抑制到极低的水平，可大幅度改善周边环境（作业环境、使用环境等）。此外，即使在苛刻条件下也可抑制甲醛的生成，可抑制分解物或添加物对模具的粘附（模具粘附物），可抑制来自成型品的树脂分解物或添加剂的浸出或成型品的热劣化，可提高成型品的质量或成型性。

#### 实施例

20 以下，根据实施例更详细地说明本发明。但本发明不受这些实施例的限制。

再者，有关成型性（模具粘附物的量）、来自干式及湿式状态下的成型品的甲醛发生量及成型品的耐气候（光）性，如下述进行评价。

#### 〔成型性（模具粘附物的量）〕

25 用注射成型机，用聚缩醛树脂组合物形成的粒料连续加工成特定形状的成型品（直径 20 mm × 1 mm）（7500 粒），将模具粘附物的程度分成 5 个等级进行评价。再者，数字愈小模具粘附物愈少，即，意味着模具粘附物少。

#### 〔干式状态下来自成型品的甲醛发生量〕

30 将 10 个（总表面积约 40 cm<sup>2</sup>）试片（2 mm × 2 mm × 50 mm）的树脂样品放到密闭容器（容量 20 ml）中，在温度 80℃ 下，恒温槽内加热 24 小时后，空气冷却到室温，用注射器注入蒸馏水 5 ml。按 JIS



K0102, 29 (甲醛项) 定量该水溶液的甲醛量, 算出每单位面积的甲醛气发生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

[湿式状态下来自成型品的甲醛发生量]

- 5 将平板状试片 (100 mm  $\times$  40 mm  $\times$  2 mm; 总表面积 85.6  $\text{cm}^2$ ) 从含蒸馏水 50 ml 的聚乙烯瓶 (容量 1 L) 的盖上吊下加以密闭。在恒温槽内温度 60℃ 放置 3 小时后, 在室温静置 1 小时。按 JIS K0102, 29 (甲醛项) 定量聚乙烯瓶中水溶液的甲醛量, 算出单位表面积的甲醛发生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

[耐气候 (光) 性试验]

- 10 将平板状制品 (70 mm  $\times$  40 mm  $\times$  3 mm), 用耐气候试验机 [スガ试验机 (株) 制, WEL-SUN-HCH 型], 在 83℃ 的褪色条件下照射 600 小时, 观察照射前后的色相变化与光泽变化。将各有关变化的程度用 5 个等级进行评价。数字愈小则变化愈少。即, 意味着光泽的降低与变色少。

- 15 实施例 1~40 与比较例 1~5

按表 1~表 3 所示的比例, 在聚缩醛树脂 100 重量份中混合受阻酚系化合物、耐气候 (光) 稳定剂、螺化合物、着色剂、加工稳定剂、耐热稳定剂后, 用双螺杆挤出机进行熔融混合, 制得粒状组合物。用该粒料, 通过注射成型机, 加工成规定的试片, 评价成型时的模具粘附物。另外, 测定来自规定试片的甲醛发生量。此外, 还用规定的试片进行耐气候 (光) 稳定性的评价。将结果示于表 1~表 3。

再者, 为了比较起见, 对有关不添加螺化合物的例子、不添加耐气候 (光) 稳定剂的例子、大量添加三聚氰胺的例子, 与上述同样地进行评价。将结果示于表 4。

- 25 实施例与比较例中使用的聚缩醛树脂、受阻酚系化合物、螺化合物、耐气候 (光) 稳定剂、着色剂、加工稳定剂与耐热稳定剂如下:

1. 聚缩醛树脂 a

(a-1): 聚缩醛树脂共聚物 (熔融水解法稳定化树脂、熔体指数 = 9 g/10 分)

- 30 (a-2): 聚缩醛树脂共聚物 (熔融水解法稳定化树脂、熔体指数 = 9g/10 分)。

再者, 上述熔体指数是按 ASTM-D1238, 在 190℃、2169 g 条件下

求出的值 (g/10 分)。

2. 受阻酚系化合物 b

(b-1): 三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]

5 (b-2): 季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]

3. 螺化合物 c

(c-1): 含结晶水的 CTU 胍胺[味之素精细技术(株)制]

(c-2): 无水 CTU 胍胺[将(c-1)在 200℃、氮气气氛下加热处理 1 小时的胍胺]

10 (c-3): 含结晶水的 CTU 胍胺/CTU 单胍胺混合物[含 5 重量%的结晶水和 3 重量%CTU 单胍胺的混合物]

(c-4): CMTU 胍胺

(c-5): 3,9-双[3-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮苯基)-1,1-二甲基丙基]-2,4,8,10-四恶螺[5.5]十一烷

15 4. 耐气候(光)稳定剂 d

(d-1): 2-[2'-羟基-3',5'-二叔戊基苯基]苯并三唑

(d-2): 2-羟基-4-羟苄基二苯甲酮

(d-3): 2-[2'-羟基-3',5'-双(α,α-二甲基苄基)苯基]苯并三

唑

20 5. 耐气候(光)稳定剂 e

(e-1): 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯

6. 着色剂 f

(f-1): 炭黑(乙炔炭黑)

(f-2): 酞菁系蓝色颜料

25 (f-3): 氧化钛

(f-4): 群青蓝

7. 加工稳定剂 g

(g-1): 亚乙基双硬脂酰胺

(g-2): 聚乙二醇单硬脂酸酯(日本油酯(株)制,ノニオン S-40)

30 (g-3): 12-羟基硬脂酸

(g-4): 甘油单硬脂酸酯

(g-5): 乙二醇二硬脂酸酯

(g-6): 聚乙二醇(分子量 35000)

8. 耐热稳定剂(有机羧酸金属盐、碱土类金属盐) h

(h-1): 12-羟基硬脂酸钙

(h-2): 离子键聚合物[三井-杜邦化学(株)制, ハイミラン 1702]

5 (h-3): 氧化镁

(h-4): 柠檬酸钙

(h-5): 醋酸钙

(h-6): 水滑石[协和化学工业(株)制, DHT-4A]

(h-7): 沸石 A-4[东曹ソ(株)制, ゼオラム A-4]

10 (h-8): 硬脂酸镁

9. 耐热稳定剂(碱性氮化合物、磷化合物) i

(i-1): 三聚氰胺

(i-2): 三聚氰胺甲醛树脂

15 相对于三聚氰胺 1 摩尔, 使用甲醛 1.2 摩尔, 在水溶液中, pH = 8, 温度 70℃ 下使之反应, 不使反应体系白浊, 生成水溶性初期缩合物的三聚氰胺-甲醛树脂。然后, 一边搅拌一边调整反应体系达到 pH = 6.5, 继续搅拌, 析出三聚氰胺-甲醛树脂, 通过干燥得到粗制三聚氰胺-甲醛树脂的粉粒体。用 60℃ 的温水将该粉粒体洗涤 30 分钟, 过滤后用丙酮洗涤残渣, 通过干燥制得白色粉末的精制三聚氰胺-甲醛树脂

20 (i-3): 密勒胺[日产化学工业(株)制]

(i-4): 尼龙 6-66-610

(i-5): 尿囊素[川研精细化学品(株)制]

(i-6): 尿囊素二羟基铝[川研精细化学品(株)制, "ALDA"]

(i-7): 二脲

25 (i-8): 三苯基磷

表1

		实施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
聚缩醛树脂 a (重量份)	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2	a-1	a-1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
受阻酚系化合物 b (重量份)	b-1	b-2	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1
	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
螺化合物 c (重量份)	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-2	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
耐气候(光)稳定剂 (重量份)	d	d-1	d-2	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-1	d-3	d-3	d-3
	0.5	0.25	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.25	0.4	0.4	0.4
着色剂 f (重量份)	e	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1
	-	0.25	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.25	0.2	0.2	0.2
加工稳定剂 g (重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	f-1	f-1	f-2	f-3
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
耐热稳定剂 (重量份)	h	-	-	-	-	-	-	g-3	g-4	g-5	g-1	g-1	g-3	g-1	g-1	g-1	g-1
	-	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
模具粘附物	i	-	-	-	-	-	-	h-2	h-3	h-4	h-5	h-6	h-7	h-1	h-1	h-1	h-1
	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	0.1	0.1	0.03	0.03	0.1	0.1	0.1	0.1
模具粘附物	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1
	1.3	1.2	1.2	0.8	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.5	0.4	0.7	0.6	0.9	0.8
耐气候(光)稳定性	2.1	2.1	2.0	1.4	1.1	1.3	1.0	1.0	1.2	1.2	0.7	0.9	0.9	1.2	1.3	1.4	1.3
	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表2

		实施例														
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
聚缩醛树脂 a (重量份)	a	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	
	b	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	
受阻酚系化合物 c (重量份)	c	c-1 0.5	c-2 0.5	c-3 0.5	c-4 0.5	c-5 0.5	c-3 0.5	c-3 0.5	c-3 0.5	c-3 0.5	c-3 0.5	c-1 0.5	c-3 0.5	c-3 0.5	c-3 0.5	
	d	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	d-3 0.4	
耐气候(光)稳定剂 (重量份)	e	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	
	f	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
着色剂 g (重量份)	g	g-4 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-1 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-1 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	g-4 0.3	
	h	h-1 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	h-8 0.1	h-1 0.1	h-8 0.1	h-8 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	h-1 0.1	
耐热稳定剂 (重量份)	i	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	j	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
模具粘附物		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
甲醛发生量 干式(μg/cm <sup>2</sup> )		0.5	0.7	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	
甲醛发生量 湿式(μg/cm <sup>2</sup> )		0.9	1.1	0.9	0.9	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6	0.8	0.8	
耐气候(光)稳定性		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

表3

		实施例									
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
聚缩醛树脂 a (重量份)	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	b	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1
受阻酚系化合物 b (重量份)	b-1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	c	c-1	c-1	c-1	c-1	c-3	c-3	c-3	c-4	c-4	c-5
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
螺化合物 c (重量份)	d	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3	d-3
	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	e	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1
耐气候(光)稳定剂 (重量份)	f-1	f-2	f-3	f-4	f-4	f-4	f-3	f-4	f-1	f-3	f-1
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	g	g-4	g-4	g-4	g-4	g-4	g-4	g-4	g-4	g-4	g-4
着色剂 f (重量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	h	h-1	h-1	h-1	h-1	h-1	h-1	h-1	h-1	h-1	h-1
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
耐热稳定剂 (重量份)	i	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	j	j-1	j-1	j-1	j-1	j-1	j-1	j-1	j-1	j-1	j-1
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
模具粘附物 甲醛发生量 干式 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	湿式 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	耐气候(光)稳定性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表4

		比较例				
		1	2	3	4	5
聚缩醛树脂 a (重量份)		a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
受阻酚系化合物 b (重量份)		b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03	b-1 0.03
螺化合物 c (重量份)		-	c-1 0.3	-	c-1 0.3	-
耐气候(光)稳定剂 (重量份)	d	d-3 0.4	-	d-3 0.4	-	d-3 0.4
	e	e-1 0.2	-	e-1 0.2	-	e-1 0.2
着色剂 f (重量份)		-	-	-	-	-
加工稳定剂 g (重量份)		-	-	g-1 0.2	g-1 0.2	-
耐热稳定剂 (重量份)	h	-	-	h-1 0.1	h-1 0.1	-
	i	-	-	-	-	i-1 0.3
模具粘附物		3	1	2	1	5
甲醛发生量 干式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		3.3	1.0	3.0	0.8	1.5
甲醛发生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		3.9	1.6	3.4	1.4	2.1
耐气候(光)稳定性		3	5	1	5	1

由表可知,与比较例相比,实施例的树脂组合物,成型时的模具粘附物少,成型性得到改善。另外,甲醛的发生量也大幅度降低,成型品的耐气候(光)稳定性的改善效果大。